

WATER ABSORBING AGENT COMPOSITION, ITS PRODUCTION, WATER ABSORBING STRUCTURE AND WATER ABSORBING ARTICLE RESPECTIVELY CONTAINING THE SAME

Patent Number: JP7310021

Publication date: 1995-11-28

Inventor(s): HARADA NOBUYUKI; others: 03

Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD

Requested Patent: JP7310021

Application Number: JP19950055627 19950315

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L101/14 ; C08L77/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a water absorbing agent composition containing a polyamino acid (salt) and a water absorbing polymer, excellent in safety, absorption of body fluid such as blood or urine, gel stability, fluidity after absorption of moisture, antistatic properties, rust resistance, etc., and useful for a diaper, a sanitary napkin, etc.

CONSTITUTION: This water absorbing agent composition contains (A) a polyamino acid (salt) such as polyaspartic acid (salt), polyglutamic acid (salt) or a polylysine (salt) and (B) a water absorbing polymer such as a cross-linked polyacrylic acid salt. In addition, this water absorbing agent composition has preferably $>=25\text{g/g}$ absorption of saline under the ordinary pressure, $>=14\text{g/g}$ suction of saline and $>=7\text{g/g}$ suction of bovine blood.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-310021

(43)公開日 平成7年(1995)11月28日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 101/14
77/04

識別記号
L T B
L Q S

庁内整理番号
F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平7-55627

(22)出願日 平成7年(1995)3月15日

(31)優先権主張番号 特願平6-50365

(32)優先日 平6(1994)3月22日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 原田 信幸

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(72)発明者 本野 佳宏

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(72)発明者 石▲崎▼ 邦彦

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒高分子研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸水剤組成物およびその製法、並びにこれら吸水剤組成物を含有する吸水性構造体、吸収物品

(57)【要約】

【目的】 尿、血液、分泌液等の体液の吸収特性、特に
血液吸収特定に優れ、且つゲル安定性、吸湿後の流動
性、帯電防止性能、防錆効果にも優れた新規な吸水剤組
成物を提供する。また、吸水性ポリマーの表面架橋にお
いて、諸物性の改善効果も優れ且つ残存表面架橋剤が大
幅に低減された吸水剤組成物を提供する。

【構成】 ポリアミノ酸(塩)および吸水性ポリマーを
含む吸水剤組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミノ酸(塩)および吸水性ポリマーを含む吸水剤組成物。

【請求項2】 吸水性ポリマーがポリアクリル酸塩架橋重合体である請求項1記載の吸水剤組成物。

【請求項3】 ポリアミノ酸(塩)がポリアスパラギン酸(塩)、ポリグルタミン酸(塩)、ポリリシン(塩)から選ばれる少なくとも1種である請求項1~3の何れかに記載の吸水剤組成物。

【請求項4】 生理食塩水に対する常圧での吸収量が少なくとも2.5g/g、生理食塩水に対する吸引量が1.4g/g以上で、かつ牛血に対する吸引量が少なくとも7g/gである吸水剤組成物。

【請求項5】 20g/cm²における加圧下の吸収倍率が生理食塩水に対して30ml/g以上である請求項5記載の吸水剤組成物。

【請求項6】 カルボキシル基含有吸水性ポリマーにポリアミノ酸(塩)水性液を添加混合する吸水剤組成物の製法。

【請求項7】 水性液が更にカルボキシル基と反応しうる架橋剤を含有してなる請求項7記載の吸水剤組成物の製法。

【請求項8】 ポリアミノ酸(塩)および架橋剤の存在下、水溶性不飽和单量体を重合することを特徴とする吸水剤組成物の製法。

【請求項9】 請求項1~6の何れか記載の吸水剤組成物10~95重量部と親水性繊維90~5重量部からなる吸水性構造体。

【請求項10】 親水性繊維100重量部に対し更に40重量部までの熱可塑性繊維を含有してなる請求項10または11記載の吸水性構造体。

【請求項11】 請求項10~13記載の吸水性構造体および/または請求項1~6記載の吸水剤組成物を具備してなる吸水物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、吸水剤組成物およびその製法に関するものである。

【0002】 更に詳しくは、本発明は、尿、血液、分泌液等の体液の吸収特性に優れ、ゲル安定性にも優れるのみならず、吸湿流動性、帯電防止性能、防錆効果にも優れた吸水剤組成物およびその製造方法に関するものであり、また更に本発明は、吸水性樹脂の表面架橋において諸物性の改善効果に優れ且つ表面架橋剤の残存量が大幅に低減された安全性にも優れた吸水剤組成物およびその製法に関するものであり、並びに本発明は、これら吸水剤組成物を含有する吸水性構造体、吸水物品に関するものである。

【0003】

【従来の技術】 近年、体液を吸収させることを目的と

し、紙オムツ、生理用ナプキンなどの衛生材料の構成材料の一つとして吸水性ポリマーが幅広く利用され、多くが開発されている。

【0004】 現在まで開発された吸水性ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体(特開昭55-84304号、特開昭55-108407号、特開昭55-133413号)、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物(特開昭46-43995号)、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物(特開昭51-125468号)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物(特開昭52-14689号)、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物(特開昭53-15959号)またはこれらの架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体(米国特許4650716号、同4689408号)、カチオン性モノマーの架橋体(特開昭58-154709号、特開昭58-154710号、米国特許4906717号、米国特許5075399号、欧州特許0304143号)、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体(米国特許4389513号)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸の共重合架橋体(欧州特許0068189号)などが知られている。

【0005】 これら吸水性ポリマーに望まれる特性としては、水性液体に接した際の高い吸収倍率や優れた吸収速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引量等が挙げられる。しかしながら、これらの特性間の関係は必ずしも正の相関関係を示さず、例えば、吸収倍率の高いものほど通液性、ゲル強度、吸収速度等の物性は低下してしまう。

【0006】 そこで、このような吸水性ポリマーの吸水諸特性をバランス良く改良する方法として吸水性ポリマーの表面近傍を更に架橋する技術が知られており、これまでに様々な方法が提案されている。

【0007】 例えば、架橋剤として、多価アルコールを用いる方法(特開昭58-180233号、特開昭61-16903号)、多価グリシル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物、多価イソシアネート化合物を用いる方法(特開昭59-189103号)、グリオキサールを用いる方法(特開昭52-117393号)、多価金属を用いる方法(特開昭51-136588号、特開昭61-257235号、特開昭62-7745号)、シランカップリング剤を用いる方法(特開昭61-211305号、特開昭61-252212号、特開昭61-264006号)、モノエポキシ化合物を用いる方法(特開昭60-98121号)、エポキシ基含有高分子を用いる方法(米国特許4758617号)、エポキシ化合物とヒドロキシ化合物を用いる方法(特開平2-132103号)、アルキレンカーボネートを用いる方法(DE-4020780)、等が知られ

ている。また架橋反応時に、不活性無機粉末を存在させる方法（特開昭60-163956号、特開昭60-255814号）、二価アルコールを存在させる方法（特開平1-292004号）、水とエーテル化合物を存在させる方法（特開平2-153903号）、1価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、有機酸塩、ラクタム等を存在させる方法（欧州特許第0555692号）、等も知られている。

【0008】これらの方法によって、吸水性ポリマーの諸物性のバランスの改良や加圧下における吸収量の向上はある程度達成されるものの、諸物性の改善効果はいまだ不十分であった。しかも、吸水性ポリマーの表面近傍を架橋処理するために使用した架橋剤が樹脂表面に残存し易いため、エポキシ化合物など使用する場合など、架橋剤の種類によっては安全性の問題が新たに発生することがあった。そこで、残存表面架橋剤を低減する方法（特開平3-195705号）も提案されているが、極めて複雑なプロセスを必要とする上、その残存表面架橋剤の低減効果も不十分であった。

【0009】また、他の問題として、得られる吸水性ポリマー自体が吸湿しやすいために高温多湿下における吸湿流動性の低下が作業上問題となったり、錆の発生による装置の腐食などの問題や、帶電しやすい為にその取り扱いが困難でもあった。更に、他の問題として、被吸収液が血液の場合には、血液吸収時に血液成分が個々の吸水性ポリマー粒子を包囲し吸収を妨げるために吸水性ポリマーの吸収量が低下してしまい、よって、特に生理用ナップキン等の用途ではこれまでに知られている吸水性ポリマーの使用が必ずしも満足のいく結果を与えていないのが現状であった。

【0010】そこで、吸水性ポリマーの血液に対する吸収力改善を目的として、食塩やポリエーテルのような特定化合物を吸水性ポリマーに添加する方法（特開昭58-501107号、特開昭55-50357号、特開昭54-70694号、米国再発行特許33839号、欧州特許0009977号、米国特許4190563号など）も多く提案されている。なるほど、この場合には吸水性ポリマー同士の凝結はある程度防止されるものの、吸水性ポリマー自体の吸水量の低下あるいは血液に対する吸収量が不十分であるために、実際は予期した程の効果を得ることができていない。

【0011】以上、この様に、従来の吸水性ポリマーでは表面架橋による物性の改良が不十分な上、表面近傍に加えたエポキシ化合物などが残存するという安全性の問題があった。更に他の問題として、従来の吸水性ポリマーでは吸水特性、特に血液に対する吸収特性が不十分であるばかりでなく、粒子の吸湿後の流動性低下や表面水による錆の発生、帶電の問題などあり、必ずしも満足で能くものではなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、前記従来技術の課題を解決するために、新規な吸水剤組成物、およびその製法、並びにこのものを含有する吸水性構造体、吸収物品を提供するものである。本発明の吸水剤組成物は、血液などの吸収特性や安全性に優れ、よって、おむつ、生理用ナップキン、および失禁者のための治具や創傷保護材、創傷治癒材のような体液のための吸収物品、あるいはバイオテクノロジー用途などに好ましく適用されるものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく銳意検討した結果、ポリアミノ酸（塩）および吸水性ポリマーを含む吸水剤組成物が、血液を始めとする体液に対する吸収諸特性に優れるのみならず、ゲル安定性、防錆効果、吸湿後の流動性、帶電防止効果などにおいて極めて優れた特性を発揮すること、および、吸水性ポリマーの表面架橋時にポリアミノ酸（塩）を添加することで、諸物性も優れ且つ残存表面架橋剤が大幅に低減できることを見い出し本発明を完成させるに至つたのである。

【0014】即ち本発明は、「（1）ポリアミノ酸（塩）および吸水性ポリマーを含む吸水剤組成物。（2）生理食塩水に対する常圧での吸収量が少なくとも2.5g/g、生理食塩水に対する吸引量が1.4g/g以上でかつ牛血に対する吸引量が少なくとも7g/gである吸水剤組成物。（3）カルボキシル基含有吸水性ポリマー粒子にポリアミノ酸（塩）水性液を添加混合する吸水剤組成物の製法。（4）ポリアミノ酸（塩）および架橋剤の存在下、水溶性不飽和单量体を重合することを特徴とする吸水剤組成物の製法。（5）前記吸水剤組成物1.0～9.5重量部と親水性纖維9.0～5重量部からなる吸水性構造体。（6）前記吸水剤組成物5.0～9.5重量部と親水性纖維9.0～5.0重量部からなる吸水性構造体。（7）前記吸水性構造体および／または吸水剤組成物を具備してなる吸収物品。」を提供するものである。

【0015】なお、本発明においてポリアミノ酸（塩）とは、ポリアミノ酸および／またはポリアミノ酸塩をあらわすものとする。

【0016】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明の有用な吸水性ポリマーとしては、水中において多量の水、好ましくは1.0～10.0倍の生理食塩水を吸収して実質水不溶性のヒドロゲルを形成する従来公知の樹脂である。このようなものは、例えば、部分中和架橋ポリアクリル酸重合体（米国特許第4625001号、同第4654039号、同第5250640号、同第5275773号、欧州特許第456136号等）、架橋された部分的に中和された澱粉-アクリル酸グラフトポリマー（米国特許第4076663号）、架橋イソブチレン-マレイン酸共重合体（米国特許第4389513号）、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体のケン化物（米国特許

第4124748号)、アクリルアミド(共)重合体の加水分解物(米国特許第3959569号)、アクリロニトリル重合体の加水分解物(米国特許第3935099号)、カルボキシメチルセルロース架橋体(米国特許4650716号)等が挙げられる。

【0017】これら吸水性ポリマーの中でも好ましいものは、必要により架橋剤や多糖類の存在下、アクリル酸(塩)を主成分とする水溶性不饱和单量体を重合させることで得られるポリアクリル酸塩架橋重合体である。かかるポリアクリル酸塩架橋重合体としては、重合体中の酸基の50~90モル%が中和されていることが好ましく、塩としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などを例示する事ができる。また、吸水性ポリマーの重合に好適なアクリル酸塩を得る方法は、米国特許5338810号や欧州特許0574260号などに例示されている。

【0018】本発明において、アクリル酸および/またはその塩を主成分とする水溶性不饱和单量体を重合して吸水性ポリマーを得る場合、上記アクリル酸またはその塩に併用して必要により他の疎水性の不饱和单量体を重合させてもよい。

【0019】用いられる他の不饱和单量体の具体例としては、メタアクリル酸、マレイン酸、 β -アクリロイルオキシプロピオン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのアニオン性不饱和单量体およびその塩;アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルビリジン、N-ビニルビロリドン、N-アクリロイルビリジン、N-アクリロイルビロリジンなどのノニオン性の親水基含有不饱和单量体;N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドおよびそれらの四級塩などのカチオン性不饱和单量体;イソブチレン、ステアリル(メタ)アクリレートなどの疎水性不饱和单量体などを挙げることができる。これらアクリル酸以外の他の单量体の使用量は、全单量体中、通常0~50モル%、好ましくは0~30モル%、より好ましくは0~10モル%である。

【0020】本発明に用いられる吸水性ポリマーは架橋構造を有するものであり、その導入方法として、架橋剤

を使用しない自己架橋型のものや、2個以上の重合性不饱和基/或は2個以上の反応性基/或はそれらを併せ持った内部架橋剤を共重合または反応させるもの等を例示できる。そして、これらの中では好ましくは内部架橋剤を共重合または反応させたものである。

【0021】これらの内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、グリシジル(メタ)アクリレートなどを挙げることができ、これらの内部架橋剤は2種以上併用して使用してもよい。そして、これら内部架橋剤の中でも、得られる吸水性ポリマーの吸水特性などから、2個以上の重合性不饱和基を有する化合物を必須に用いることが好ましく、その使用量としては前記单量体成分に対して通常0.005~3モル%、より好ましくは0.01~1.5モル%、更に好ましくは0.03~0.3モル%の範囲である。

【0022】また、重合に際しては、澱粉やセルロース、澱粉やセルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤、界面活性剤、炭酸塩などの発泡剤、などを添加してもよい。なお、これらモノマーへ加える化合物は、米国特許4076663号、同4286082号、同4320040号、同4833222号、同5118719号、同5149750号、同5154713号、同5264495号や、欧州特許03729831号、同0496594号などに例示されている。

【0023】本発明に用いられる吸水性ポリマーを得る為に单量体を重合するに際しては、バルク重合や沈澱重合を行うことも可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、单量体を水溶液として、水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。

【0024】水溶液濃度としては、10~70重量%、好ましくは20重量%~飽和濃度である。なお、かかる重合方法は、例えば、米国特許4093776号、同4

367323号、同4446261号、同455293号、同4625001号、同4654393号、同4683274号、同4690996号、同472164号、同4769427号、4738867号、同4748076号、同4873299号、同4985514号、同5124416号、同5247225号、同5250640号などに例示されている。

【0025】これらの方法において、重合の開始には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤、紫外線や電子線などの活性エネルギー線等を用いることができるが、ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。また、酸化性ラジカル重合開始剤を用いる場合、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸(塩)等の還元剤を併用してレドックス重合としても良い。これらの重合開始剤や還元剤の使用量は全単量体に対して、通常0.001~2モル%、好ましくは0.01~0.5モル%の範囲である。

【0026】また、単量体を水溶液とする場合、重合後のゲル状重合体は好ましくは乾燥される。用いられる乾燥方法としては、熱風乾燥、特定水蒸気での乾燥(米国特許490202号)、マイクロ波乾燥(米国特許5075344号)、減圧乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒中の共沸脱水など公知の手法であり、好ましくは70~300℃、より好ましくは100~250℃の範囲で乾燥される。また、乾燥に先だって、ゲル状重合体を更に中和してもよいし、米国特許5275773号などの手法でゲル状重合体を予め細分化してもよいし、米国特許5229487号などの方法で乾燥器への供給をコントロールしてもよい。

【0027】上記の重合により得られた吸水性ポリマーの形状は不定形破碎状、球状、纖維状、棒状、略球状、偏平状等種々のものが本発明に好ましく使用でき、また、纖維状基材や多孔質基材に一体的に固着されたものであってもよい。更に、これら吸水性ポリマーは多孔質状や発泡体、或いは造粒物であってもよい。

【0028】これら吸水性ポリマーの形状の中でも、後述する表面架橋を行う場合、吸収スピードや吸い上げ特性、加圧下吸収量の改善、残存表面架橋剤の低減などの面から、好ましくは球状または不定形破碎状の吸水性ポリマー、特に好ましくは、水溶液重合により得られた不定形破碎状でかつその平均粒子径が200~600μmで、かつ150μm未満の粒子径を有する樹脂の重量が10重量%以下の吸水性ポリマーを用いるのが好ましい。平均粒子径が200μm未満では加圧下の吸収倍率が向上しにくい場合があり、また600μmを越えるときは、吸収スピードが遅く、飽和吸収量に達するために長時間かかり過ぎる場合がある。また、150μm未満

の粒子径を有する樹脂が10重量%を越えたときには、残存架橋剤量の低減がなされにくい場合があるので注意を要する。また、形状として、不定形破碎状のものを用いれば上記優れた吸収特性に加え、安全性も高く、さらには液の拡散性が良好で、パルプからの移動・脱落も少ない、従来公知の吸水性ポリマーにはない、衛生材料に特に好適な吸水剤組成物となり得る。

【0029】更に、後述する表面架橋を行う場合、本発明に用いる吸水性ポリマーは含水率が1~50%、好ましくは1~20%、更に好ましくは1~10%で粉体として取扱えるものである。含水率が50%を越えると本発明に用いる表面架橋剤が吸水性ポリマー内部まで浸透するため、ポリアミノ酸(塩)を用いても、吸収倍率が低下するのみならず、吸い上げ特性や加圧下での吸収特性が向上しない場合がある。

【0030】本発明においては、例えば上記の様にして得られた吸水性ポリマーに対して、必須にポリアミノ酸(塩)を添加して吸水剤組成物を得る。

【0031】本発明において使用できるポリアミノ酸(塩)としては、アスパラギン酸、リシン等の α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸がペプチド結合により結合された2量体以上の单一重合体あるいは共重合体を例示でき、D体、L体、DL体は特に問わない。具体的には、ポリグリシン、ポリアラニン、ポリバリン、ポリロイシン、ポリイソロイシン、ポリフェニルアラニン、ポリチロシン、ポリオキシプロリン、ポリブロリン、ポリセリン、ポリトレオニン、ポリチロシン、ポリシスティン、ポリスチチン、ポリメチオニン、ポリトリプトファン、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリアルギニン、ポリヒスチジンおよびこれらの塩やそれらの共重合体を例示できる。これらの中でも好ましいポリアミノ酸(塩)としては、ポリリシン、ポリリシン塩酸塩などのポリ(ジアミノモノカルボン酸(塩))、ポリアスパラギン酸、ポリアスパラギン酸ナトリウム、ポリグルタミン酸、ポリグルタミン酸ナトリウム等のポリ(モノアミノジカルボン酸(塩))など、これら塩基性アミノ酸あるいは酸性アミノ酸のポリマーおよびこれらの塩である。また、本発明で使用できるポリアミノ酸(塩)の分子量としては、2量体程度のポリペプチドと呼ばれる低分子量のものから数百万程度の分子量のものが好適に使用でき、より好ましい分子量としては100~100万程度、更に好ましくは100~50万程度のものである。

【0032】本発明の吸水剤組成物は、上記吸水性ポリマーおよびポリアミノ酸(塩)を必須として構成され、好ましい割合は使用目的によっても異なるが、吸水性ポリマー100重量部に対しポリアミノ酸(塩)0.005~30重量部の範囲である。ポリアミノ酸(塩)の配合量が0.005重量部よりも少ない場合には本発明の効果が得られ難く、また、30重量部よりも多い場合に

9

は添加量に見合っただけの効果が得られないばかりか、吸水特性がかえって低下することがあり好ましくない。また、後述する表面架橋にポリアミノ酸（塩）を必須に添加する場合、ポリアミノ酸（塩）の使用量は、表面近傍の架橋に用いる架橋剤によって異なるが、吸水性ポリマーの固形分100重量部に対して、通常0.005～8重量部、好ましくは0.01～5重量部、更に好ましくは0.1～3重量部である。0.005重量部未満の少ない量では、吸い上げ特性や加圧下での吸水特性の改良効果や表面架橋剤の残存量の低減効果が得られにくい。

【0033】本発明において、吸水性ポリマーにポリアミノ酸（塩）を添加して吸水剤組成物を得る方法を例示すれば、吸水性ポリマーを得る工程上でポリアミノ酸（塩）を添加する方法が採用でき、例えば、前記した重合前のモノマー水溶液にポリアミノ酸（塩）を予め混合し重合してもよく、また重合時あるいは重合後の反応液にポリアミノ酸（塩）を混合してもよい。また別の方法として、吸水性ポリマーに後添加する方法も採用できるが、乾燥状態の吸水性ポリマーにポリアミノ酸（塩）を添加する方法として、例えば両者を粉末の方法で機械的に混合するいわゆるドライブレンドや、どちら一方あるいは両者を水分散液あるいは水溶液の形態で添加混合する方法によってもよい。これらの方法の中でも、得られる吸水剤組成物の吸水特性の面から、乾燥状態の吸水性ポリマーにポリアミノ酸（塩）を水性液の形態で添加混合する方法が好ましい。

【0034】ポリアミノ酸（塩）を水性液で添加する場合、水性液としては、水単独あるいは水と親水性有機溶媒の混合物などが使用でき、水性液の量としては吸水性ポリマーの固形分100重量部に対し0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部の範囲である。また、用いられる親水性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロビルアルコール、iso-ブロビルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、アルコキシ（ポリ）エチレングリコール等のエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類を挙げることができる。

【0035】更に本発明において、吸水性ポリマーに対しポリアミノ酸（塩）が水性液の形態で添加混合する場合、混合後の吸水剤組成物は必要に応じて加熱処理される。加熱処理の温度は添加される水性液の量によって異なるが、通常50～250℃の範囲で、得られる本発明の吸水剤組成物が実質的に乾燥した状態で得られるような条件で加熱処理されることが好ましい。また、加熱処理には通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができ、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、デ

10

スク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、および赤外線乾燥機等が例示できる。

【0036】次いで、本発明の表面架橋方法について更に説明する。

【0037】上記した様に、本発明では乾燥状態の吸水性ポリマーにポリアミノ酸（塩）を水性液の形態で添加混合して吸水剤組成物を得る方法が好ましいが、使用される吸水性ポリマーがカルボキシル基含有吸水性ポリマーである場合には、該吸水性ポリマーにポリアミノ酸（塩）水性液を添加混合する際に、更にカルボキシル基と反応しうる架橋剤をも添加混合することが好ましい。本発明において、ポリアミノ酸（塩）を表面架橋に用いることで、より生理食塩水や血液に対する吸い上げ特性、加圧下吸水量が特に優れ、しかも残存表面架橋剤が低減された安全性の高い本発明の吸水剤組成物を得ることができる。即ち、本発明において、吸水性ポリマーの表面架橋時にポリアミノ酸（塩）を添加することで、諸物性も優れ且つ残存表面架橋剤が大幅に低減することが見い出された。

【0038】本発明において、架橋剤およびポリアミノ酸（塩）を添加して表面架橋時に吸水剤組成物を得る場合、吸水性ポリマーと架橋剤やポリアミノ酸（塩）との混合は、シクロヘキサン、ベンタン等の有機溶媒中に吸水性ポリマーを分散させた状態で行つてもよいが、本発明の特徴を最大限に發揮させる為には、以下（1）～（4）の方法等が好ましく例示できる。

【0039】（1）必要により水及び／または親水性有機溶媒を含む架橋剤とポリアミノ酸（塩）を予め混合した後、次いで、該混合物を吸水性ポリマーに噴霧あるいは滴下混合する方法。

【0040】（2）吸水性ポリマーに予めポリアミノ酸（塩）を混合した後、次いで、必要により水及び／または親水性有機溶媒を含む架橋剤を噴霧あるいは滴下混合する方法。

【0041】（3）必要により水及び／または親水性有機溶媒を含む架橋剤を直接、吸水性ポリマーに噴霧あるいは滴下混合した後、次いで、ポリアミノ酸（塩）を混合する方法。

【0042】（4）必要により水及び／または親水性有機溶媒を含む架橋剤とポリアミノ酸（塩）を2本のノズルなどで平行して同時に、吸水性ポリマーに噴霧あるいは滴下混合する方法。

【0043】また、これらの方法において、前記した様に架橋剤やポリアミノ酸（塩）の吸水性ポリマーへの混合はドライブレンドよりも、水や親水性有機溶媒を用いて溶液として混合することが好ましい。更に、これら（1）～（4）方法の中でも吸水特性と架橋剤の残存量低減効果から、架橋剤とポリアミノ酸（塩）を予め混合しておく（1）の方法が好ましい。

【0044】なお、表面架橋効果の面から、ポリアミノ

酸（塩）や架橋剤の混合時に更に、水不溶性微粒子状粉体や界面活性剤を共存させてもよいし、特願平6-20295号に例示された無機酸や有機酸を更に添加してもよい。この特願平6-20295号に例示された無機酸としては、磷酸、硫酸、塩酸などであり、有機酸としてはクエン酸、乳酸、コハク酸などの有機酸、好ましくは飽和有機カルボン酸である。

【0045】本発明で架橋剤およびポリアミノ酸（塩）を添加して表面架橋時に吸水剤組成物を得る場合、水を用いることが好ましい。本発明において、使用される水の量は、吸水性ポリマーの種類や粒度や含水率に応じて異なるが、吸水性ポリマーの固形分100重量部当り、0.5～5重量部、好ましくは0.5～3重量部の範囲である。また、本発明において吸水性ポリマーと架橋剤・ポリアミノ酸（塩）とを混合する際、前記した親水性有機溶媒を用いてよい。使用される親水性有機溶媒の量は、吸水性ポリマーの種類や粒度によってその最適量は異なるが、吸水性ポリマーの固形分100重量部に対して、通常0～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の範囲である。

【0046】また、前記混合に用いられる好適な混合装置は、均一な混合を確実にするため大きな混合力を生み出せる事が必要である。本発明に用いることのできる混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機およびスクリュー型押出機等があげられる。

【0047】本発明で架橋剤およびポリアミノ酸（塩）を添加して表面架橋時に吸水剤組成物を得る場合、加熱処理を行うことが好ましい。本発明では、吸水性ポリマーに架橋剤およびポリアミノ酸（塩）とを混合した後、好ましくは、上記（1）の混合方法で架橋剤およびポリアミノ酸（塩）を予め混合し次いで該混合物を吸水性ポリマーに混合した後、架橋剤の種類に等により好ましくは更に加熱処理を行うことで表面近傍を架橋させる。

【0048】加熱処理を行う場合、処理温度は80～300℃が好ましい。加熱処理温度が80℃未満では、加熱処理に時間がかかり生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な表面架橋が達成されず、本発明の目的とする吸い上げ特性や加圧下の吸水特性の高い吸水剤組成物が得られない場合があり、更に架橋剤が残存し易くなる。加熱処理温度は使用する架橋剤の種類にもよるが、好ましくは100～230℃、更に好ましくは160～220℃の範囲である。また、加熱処理には前記した通常の乾燥機または加熱炉を用いられる。

【0049】本発明で、ポリアミノ酸（塩）と共に使用することのできるカルボキシル基と反応し得る架橋剤は、通常、該用途に用いられている公知のイオン結合性

あるいは共有結合性の架橋剤が例示される。かかる架橋剤として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-ブタジオール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシルエーテル、ポリエチレンジグリシルエーテル、グリセロールポリグリシルエーテル、ジグリセロールポリグリシルエーテル、ポリグリセロールポリグリシルエーテル、プロピレングリコールジグリシルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシルエーテル、グリシドール、 γ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ペタエチレンヘキサミン、ポリアミドポリアミンポリエチレンイミン等の多価アミン化合物、並びに、それら多価アミンとハロエポキシ化合物との縮合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物； γ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；1,3-ジオキソラン-2-オノン、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オノン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オノン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オノン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オノン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オノン、1,3-ジオキサン-2-オノン、4-メチル-1,3-ジオキサン-2-オノン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オノン、1,3-ジオキソバン-2-オノン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物及び塩化物等の多価金属化合物；等より選ばれる1種または2種以上のものが例示できる。そして、これらの架橋剤の内では、多価アルコール、エポキシ化合物、アルキレンカーボネート化合物、多価アミン化合物やそのエピハロヒドリン縮合物から選ばれた1種以上が好ましい。なお、上記架橋剤の中で

も、本発明の目的の一つである残存架橋剤の低減効果に関する場合により大きくなるので、エポキシ化合物を用いる場合には本発明が好適に適用される。また、特願平4-336392号に示された様な溶解度パラメーター範囲の異なる2種類以上の架橋剤を組み合わせて用いても本発明の好ましい効果が得られる。この特願平4-336392号における第1架橋剤として、溶解度パラメーター(S P値)12.5 [(c a l / c m³) 1/2] 以上でカルボキシル基と反応し得るものである。溶解度パラメーター(S P値)は化合物の極性を表すファクターとして一般に用いられており、本発明ではポリマーハンドブック第3版(WILEY INTERSCIENCE社発行) V I I - 5 2 7 ~ 5 3 9 に記載されている溶媒の溶解度パラメーターδ [(c a l / c m³) 1/2] の値を適用するものとし、この表に記載されていない架橋剤については同ハンドブックのV I I - 5 2 4 のS m a l l の式にV I I - 5 2 5 に記載されているH o y の凝集エネルギー定数を代入して導入した値δ [(c a l / c m³) 1/2] を適用するものとする。

【0050】この様な溶解度パラメーター(S P値)12.5 [(c a l / c m³) 1/2] 以上でカルボキシル基と反応し得る第一架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が例示され、これらの群より選ばれる1種または2種以上を用いることができる。好ましくは、溶解度パラメーター(S P値)13.0~18.0 [(c a l / c m³) 1/2] のものである。更にこれら第一架橋剤の中でも、好ましくは分子量200以下、より好ましくは50~150のものが用いられる。

【0051】また、第二架橋剤としては、溶解度パラメーター(S P値)12.5 [(c a l / c m³) 1/2] 未満でカルボキシル基と反応し得るものである。具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、2,4-トリレンジイシシアネット、ヘキサメチレンジイソシアネット、4,5-ジメチル-1,3-

ジオキサン-2-オノン、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等を例示でき、これらの群から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。好ましくは、溶解度パラメーター(S P値)9.5以上且つ12.0 [(c a l / c m³) 1/2] 未満の範囲のものである。更にこれら第二架橋剤の中でも、好ましくは分子量350以下、より好ましくは150~300のものが用いられる。また、第一架橋剤と第二架橋剤を選択するに当たっては、第一架橋剤と第二架橋剤との溶解度パラメーター(S P値)の差が2 [(c a l / c m³) 1/2] 以上、更には3 [(c a l / c m³) 1/2] 以上になるように選択することが好ましい。

【0052】本発明に於いて、ポリアミノ酸(塩)と共に使用される架橋剤の使用量は、用いる架橋剤の種類によっても異なるが、本発明の吸水性ポリマーの固形分100重量部に対して、通常0.001~10重量部、好ましくは0.005~8重量、更に好ましくは0.01~5重量部、最も好ましくは0.01~2重量部の範囲であり、この範囲内の量であれば、生理食塩水や血液に対する吸い上げ特性に優れ且つ加圧下の吸収特性に優れた吸水剤組成物が得られる。使用量が10重量部を越える場合、不経済となるばかりか、適正な架橋効果を達成する上で過剰量となりやすく、またポリアミノ酸(塩)を使用しても架橋剤が残存しやすい。逆に0.01重量部未満の少ない量では、吸い上げ特性や加圧下の吸収特性などの改良効果が得られにくい。また、上記特願平4-336392号に示された様な方法で第一架橋剤と第二架橋剤を併用する場合、第一架橋剤の使用量は吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、通常0.001~10重量部、好ましくは0.01~8重量部、更に好ましくは0.1~5重量部の範囲であり、第二架橋剤の使用量は通常0.001~10重量部、好ましくは0.001~1重量部、更に好ましくは0.005~0.5重量部の範囲である。

【0053】本発明で架橋剤およびポリアミノ酸(塩)を添加して表面架橋時に吸水剤組成物を得る場合、ポリアミノ酸(塩)の効果により架橋剤の分布を最適化でき、ポリアミノ酸(塩)を用いない場合に比べて、吸い上げ特性や加圧下の吸収倍率の高い吸水剤組成物が得られる上、架橋剤の残存量を大きく低減できる。従来、表面架橋剤としてエポキシ化合物のごとき反応性の高いものを用いた場合には数10~1000 ppmオーダーの残存が起こっていたが、本発明では、その残存量低減が大きく低減された吸水特性に優れた吸水剤組成物がプロセス的にも効率よく得られる。この原因については定かではないが、吸水性ポリマーに対してポリアミノ酸(塩)および架橋剤を混合して加熱処理することによって、架橋剤自身へ悪影響を引き起こすことなく、吸水性ポリマーの表面近傍における架橋剤の分布が最適化されかつ速やかに均一な架橋反応がおこるため、架橋剤の残

存量が著しく低減されかつ、均一な密度勾配をもつ架橋が粒子表面近傍において形成されるためではないかと推測される。

【0054】以上の様にして、架橋剤の存在下あるいは不存在下、種々の方法で吸水性ポリマーにポリアミノ酸（塩）を添加して得られた本発明の吸水剤組成物は、尿、血液、分泌液等の体液の吸収特性に優れ、ゲル安定性にも優れるのみならず、吸湿流動性、帯電防止性能、防錆効果にも優れた新規な吸水剤組成物が得られる。更に、本発明で架橋剤およびポリアミノ酸（塩）を添加して表面架橋時に吸水剤組成物を得る場合、表面架橋による物性の改良効果が優れている上、エポキシ化合物などの表面架橋剤の残存量が大幅に低減された安全性に優れた吸水剤組成物が得られる。

【0055】また、本発明は上記して得られたポリアミノ酸（塩）および吸水性ポリマーを含む吸水剤組成物に加え、更に新たな吸水剤組成物や、これら吸水剤組成物を用いた吸水性構造体や吸収物品をも提供するものである。本発明において、生理食塩水および牛血に対する吸引量が著しく優れた吸水剤組成物が新たに見い出された。

【0056】これまで、人工尿に対する吸引量が14g/g以上の吸水剤が紙おむつの漏れを低減できること（特開昭63-21902号公報）や、血液に対する吸収倍率に優れた吸水性材料（特開平6-25543号公報など）などについては提案されている。しかし、これら公知の技術では血液や経血、さらには軟便のような高粘性液体に対する液吸い上げ力（吸引量）は必ずしも満足できるものではなく、従って、本発明の吸水剤組成物により、初めてこれらの問題点をも改善された吸水剤組成物が見い出された。特に、吸水剤組成物の配合率の高い生理用ナプキンやおむつ、特に、吸水性構造体中における吸水剤組成物含量が50重量%もしくはそれ以上の場合においては、本発明の吸水剤組成物が有する特性である生理食塩水に対する常圧吸収量、吸引量および牛血に対する吸引量のバランスが重要であることも本発明で見い出された。

【0057】従って、本発明は、生理食塩水に対する常圧での吸収量が少なくとも25g/g、生理食塩水に対する吸引量が14g/g以上でかつ牛血に対する吸引量が少なくとも7g/gである吸水剤組成物およびこれらを含有する吸水性構造体、吸収物品をも提供するものである。

【0058】本発明の吸水剤組成物において、生理食塩水に対する吸引量および牛血に対する吸引量は、吸収物品が例えば紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料である場合、吸水剤組成物を担持する親水性繊維材料に拡散した尿や血液を素早く吸収し、親水性繊維材料の拡散性を経時的に安定に保持して、肌に対する不快感のない、尿や血液の戻り量の少ない吸収物品を得るのに必須の因

子である。また特に牛血に対する吸引量が7g/gよりも多い場合には、吸水性構造体中の吸水剤組成物の配合率を著しく高める（50重量%もしくはそれ以上）ことが出来ることが見い出された。この原因については明らかではないが、血液のような粘性液体の場合、吸水性構造体中の吸水剤組成物の高濃度により生じる粒子間プロックの割合がより増すものと推定され、牛血に対する吸い上げ特性の差がより重要となるためと推定される。

【0059】更に、本発明の吸水剤組成物では、生理食塩水に対する常圧での吸収量は好ましくは少なくとも35g/g、生理食塩水に対する吸引量は好ましくは17g/g以上であり、牛血に対する吸引量は好ましくは少なくとも10g/gという従来にない極めて高い値を示す。また、本発明において、架橋剤およびポリアミノ酸（塩）を添加して表面架橋時に吸水剤組成物を得る場合、本発明の吸水剤組成物は加圧下の吸収倍率が30(m1/g)以上を示し、しかも、エポキシ化合物を表面架橋剤に用いてもその残存量が2ppm以下にまで低減される。

【0060】本発明の吸水剤組成物において、生理食塩水に対する常圧での吸収量は吸収物品の吸収容量を左右するという点で重要な因子であるが、この吸収量は、これを高めようとすれば前記吸引量が減少して吸収物品の性能に悪影響を及ぼすといった、吸収量と吸引量との間には二律背反の関係がある。従って、吸収量と吸引量とがそれぞれ特定のある範囲にコントロールされた本発明の吸水剤組成物を特定配合比で親水性繊維と用いることによって初めて初めて、従来にない優れた吸収特性を有する本発明の吸水性構造体および吸収物品を得ることが可能になるのである。

【0061】本発明の吸水性構造体は、本発明の吸水剤組成物10～95重量部と親水性繊維9～5重量部、好ましくは吸水剤組成物50～95重量部と親水性繊維50～5重量部より構成され、これらは互いに混ざりあった状態で、あるいは繊維シート上に分散された状態でマトリックスを形成してなる。

【0062】本発明の吸水性構造体に有用な親水性繊維としては、例えば粉碎された木材パルプのエアレイド・パットの形が好ましく、その構成は例えば米国特許第4610678号公報に開示されているようなおむつの製造分野においてよく知られているものである。本発明では親水性繊維として前記粉碎パルプ以外に、コットンリスター、欧州特許第0429112号、同第0427316号記載の架橋セルロース繊維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロン等を例示できる。

【0063】本発明の吸水性構造体の形成は、市販されているおむつの製造に現在使用されている方法も含めて幾通りにも可能であり、吸水性構造体を形成する方法の適切な例は例えば、米国特許第4578068号、同第4666975号、同第4673402号、同第468

5915号、同第4765780号、同第5047023号、同第5156902号などに開示されている。

【0064】この様にして得られる吸水性構造体は、好ましくは密度0.06～0.5g/ccの範囲に圧縮成形される。本発明において、吸水剤組成物を比較的高濃度に含有する吸水性構造体の厚さは比較的薄く、しかも効率的にその吸収能力を発揮できるので、従って、密度がこの範囲にあることは好ましい。密度がこの範囲を越える場合には吸水性構造体が固くなり、またこの範囲よりも低い場合には吸水性構造体の吸収効率が低下するため好ましくない。従って、本発明の吸水性構造体はその厚さが40mm未満、好ましくは10mm未満、より好ましくは5mm未満の平均厚さを有し得るものである。更に、本発明における吸水性構造体の坪量は、0.01～0.20g/平方センチメートルの範囲が好ましい。この範囲よりも坪量が小さい場合には吸水性構造体の強度が不十分で好ましくなく、大きい場合には吸水性構造体が硬くなつて吸収物品への適用において好ましくないことがある。

【0065】また、本発明では前記吸水剤組成物と親水性繊維よりなる吸水性構造体において、該吸水性構造体の吸水時の保形性を向上せしめることを目的として、親水性繊維100重量部に対し40重量部までの熱可塑性繊維を該吸水性構造体中に含有せしめることができる。このような熱可塑性繊維としては、ポリエチレンやポリプロピレンやポリエステル繊維、またポリエステルやポリアミドや2成分繊維のコポリマー等を例示でき、これらの複合繊維も例示できる。

【0066】この様にして得られる本発明の吸水性構造体は、例えば、液透過性の表面材および液不透過性の裏面材の間に挟持固定されて本発明の吸収物品とすることができます。更に、本発明の吸収物品は、拡散層、脚部弹性部材、腰部弹性部材、テープなど本技術分野における公知の多数の部材を具備していてもよい。本発明の吸収物品は、おむつ、トレーニングパンツ、生理用ナプキン、サージカルパッド、創傷保護材、失禁用衣料品、ベットシートなど、多量の液体を吸収することが必要な種々の製品に適用可能である。

【0067】更に本発明で得られた吸水剤組成物あるいは吸水性構造体に対して、消臭剤、香料、無機粉末、発*40

$$\text{吸収倍率 (g/g)} = \frac{\text{吸水後重量} W_1 (\text{g}) - \text{プランク重量} W_0 (\text{g})}{\text{吸水剤組成物重量} (\text{g})} \quad (\text{式1})$$

【0073】(2) 生理食塩水に対する吸引量

約1gの吸水剤組成物を、内径9.5mmのシャーレー中の生理食塩水20mlに浸した16枚重ねのトイレットペーパー(5.5mm×75mm、1.9g/平方メートル)上に加え、10分間吸液させた後、膨潤ゲルを採取して、その重量を測定した。吸液後の膨潤ゲルの重量を

*泡剤、顔料、染料、親水性短纖維、可塑剤、バインダー、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等の化合物を添加して新たな機能を附加してもよい。また、本発明の吸水剤組成物を更に造粒や成型してもよい。

【0068】なお、かかる化合物は、米国特許4179367号、同4190563号、同4500670号、同4693713号、同4812486号、同4863989号、同4929717号、同4959060号、同4972019号、同5078992号、同5229488号や、欧州特許0009977号、同0493011号などに例示されている。また、造粒方法は米国特許4734478号や、欧州特許0450922号、同480031号などに例示されている。

【0069】

【実施例】以下、実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例の中でとくに断りのない限り、部および%はすべて重量部および重量%を示すものとする。

【0070】吸水剤組成物の生理食塩水に対する常圧での吸収量、生理食塩水に対する吸引量、牛血に対する吸引量は以下に示す方法により測定した。また、本発明における吸湿後の流動性、防錆効果、ゲル安定性、帶電防止性能、残存架橋剤量、加圧下の吸収倍率についても以下に示す方法により測定した。

【0071】(1) 生理食塩水に対する吸収量
約0.2gの吸水剤組成物を不織布製のティーバッグ式袋(4.0mm×15.0mm)に均一に入れ、大過剰の生理食塩水(0.9%食塩水)に浸漬して該組成物を60分間膨潤させた後、膨潤ゲルの入ったティーバッグ式袋を5秒間引き上げ、24枚重ねのトイレットペーパー(5.7mm×5.0mm、1.9g/平方メートル)上で10秒間水切りを行い、重量を測定した。ティーバッグ式袋のみの吸液後の重量をプランクW₀として、膨潤ゲルの入ったティーバッグ式袋の重量W₁からプランクの重量W₀を減じた値を(式1)に従い、吸水剤組成物の重量で除することで吸水剤組成物の吸収量(g/g)を算出した。

【0072】

【数1】

元の吸水剤組成物の重量で除して、吸水剤組成物の生理食塩水に対する吸引量(g/g)を算出した。

【0074】(3) 牛血に対する吸引量
生理食塩水に替えて牛血(牛血液(凍結乾燥品;和光コードナンバー029-07071:「和光純薬工業株式会社製」を所定量の純水で溶解したもの)を用いた以外

19

は、上記(2)の生理食塩水に対する吸引量と同様にして、牛血に対する吸引量(g/g)を算出した。

【0075】(4) 吸湿後の流動性

アルミカップ(底辺の直径50mm、高さ23mm)中に吸水剤組成物を2g入れ、25℃、50%RHの恒温恒温機中で1.5時間放置して吸湿させ、その後、アルミカップを取り出してアルミカップを傾斜角30°に傾けることで、吸湿後の吸水剤組成物の流動性を比較した。

【0076】(5) 防錆効果およびゲル安定性

直径55mm、高さ70mmのポリプロピレン製蓋付き容器中の生理食塩水25ccに吸水剤組成物1gを加えて膨潤せしめ、得られた膨潤ゲル中に鉄製クリップが十分浸るよう浸漬し、室温で3日間放置してゲル中の錆の生成を比較した。また同時にゲルの安定性も目視比較した。

【0077】(6) 帯電防止性能

吸水剤組成物10gをチャック付ポリ袋(ユニパックE-4:生産日本社製:140mm×100mm×0.04mm)に入れ、袋を閉じ、袋を1分間強く上下に振って、吸水剤組成物のポリ袋内部への付着状態を目視観察し評価した。

【0078】(7) 残存表面架橋剤量(エポキシ化合物の場合)

吸水剤組成物2.0gを100mlのビーカーに加え、メタノール/水=2/1重量%からなる組成液2mlを*

$$\text{加圧下の吸水倍率(ml/g)} = A(ml) / 0.76(g) \quad (\text{式2})$$

【0081】(参考例1) 75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g(単量体濃度33%)に、内部架橋剤ポリエチレングリコールジアクリレート4.4gを溶解し、窒素ガスで脱気後、過硫酸ナトリウム2.4gと1-アスコルビン酸0.12gを添加し重合を行った。重合が終了した時点で、得られた含水ゲル架橋重合体をさらに細分化し、150℃の熱風乾燥機中で含水ゲル状架橋重合体の含水量が5%以下になるまで乾燥を行った。乾燥物をロールグラニュレーターで粉碎した後、ASTM20メッシュ金網通過物を分取して、平均粒径400μmで、150μm未満の粒子径を有する樹脂の割合が4重量%の不定形破碎状の吸水性ポリマー(1)を得た。

【0082】(参考例2) 75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g(単量体濃度38%)に、内部架橋剤トリメチロールプロパントリアクリレート7gを溶解し、窒素ガスで脱気後、過硫酸カリウム2.3gと1-アスコルビン酸0.11gを添加し重合を行った。重合が終了した時点で、得られた含水ゲル状架橋重合体をさらに細分化し、150℃の熱風乾燥機中で含水ゲル状架橋重合体の含水量が5%以下になるまで乾燥を行った。乾燥物をロールグラニュレーターで粉碎した後、ASTM20メッシュ金網通過物を分取

*加え、蓋をして1時間放置する。メタノール5mlを上記ビーカーに加え濾過し、濾液1.0gを50mlのナスフラスコにいれ、12wt%のニコチンアミド水溶液0.05mlを添加する。ナスフラスコに空冷管をつけ沸騰したウォーターバスで30分間加熱する。反応液を濾紙を用いて濾過し、濾過液を高性能液体クロマトグラフィーで分析した。一方、吸水剤組成物を用い既知量の架橋剤を加えて同様の操作を行い、得られた検量線を外部標準となし、濾過液の希釈倍率を考慮して、吸水剤組成物中の残存表面架橋剤量(ppm)を求めた。

【0079】(8) 加圧下の吸水倍率

第1図に示した装置を用いて加圧下の吸水倍率を測定する。即ち、ピュレット1の上口2に栓3をし、測定台4と空気口5を等高位にセットする。測定台4中の中央部にある直径70mmのガラスフィルター6上に濾紙7を乗せる。直径55mmの支持円筒10の下端部に不織布8を固定させ不織布8上に吸水剤組成物0.76gを均一に散布し、さらに20g/cm²の荷重9を乗せる。この不織布-吸水剤組成物-荷重を支持円筒ごとガラスフィルター6の上の濾紙7上に乗せて、30分間にわたって吸収した0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)の値(Am1)を測定し、(式2)に示した様に、元の吸水剤組成物の重量(0.76g)で除することにより、加圧下の吸水倍率(ml/g)を求めた。

【0080】

【数2】

して、平均粒径380μmで、150μm未満の粒子径を有する樹脂の割合が5重量%の不定形破碎状の吸水性ポリマー(2)を得た。

【0083】(参考例3) 参考例1で得られた吸水性ポリマー(1)100部に対し、第一架橋剤としてグリセリン0.5部、第二架橋剤としてエチレングリコールジグリシルエーテル0.05部、水3部、イソプロピルアルコール0.75部からなる水性液を添加混合し、得られた混合物を200℃で3分間加熱処理して不定形破碎状の吸水性ポリマー(3)を得た。

【0084】(実施例1) 吸水性ポリマー(2)100部に対し、ポリアスパラギン酸ナトリウム(分子量10000)1部および水5部からなる水性液を添加混合し、本発明の吸水剤組成物(1)を得た。

【0085】(実施例2) 吸水性ポリマー(1)100部に対し、第一架橋剤としてグリセリン0.5部、第二架橋剤としてエチレングリコールジグリシルエーテル0.05部、水3部、イソプロピルアルコール0.75部、ポリアスパラギン酸ナトリウム(分子量5000)0.5部からなる水性液を添加混合し、得られた混合物を200℃で3分間加熱処理して本発明の吸水剤組成物(2)を得た。

【0086】(実施例3) 吸水性ポリマー(3)100

21

部に対し、ポリアスパラギン酸（分子量50000）5部、ポリリシン塩酸塩（分子量2000）10部、ポリグルタミン酸ナトリウム（分子量100000）1部をそれぞれドライブレンドで添加混合して本発明の吸水剤組成物（3）、（4）、（5）を得た。

【0087】（実施例4）本発明の吸水剤組成物（1）～（5）および比較吸水剤組成物（1）～（3）として吸水性ポリマー（1）～（3）を使用し、生理食塩水に対する常圧での吸引量、生理食塩水に対する吸引量、牛血に対する吸引量、吸湿後の流動性、防錆効果、帯電防止性能の測定結果を表1に示した。本発明の吸水剤組成物は吸湿流動性、防錆効果、帯電防止性能などにも優れることが判る。

【0088】（実施例5）本発明の吸水剤組成物（1）100部と粉碎パルプ100部とを乾式混合した後空気抄造し圧縮して密度0.15g/cc、坪量0.05g/平方センチメートルの本発明の吸水性構造体（1）を得た。

【0089】（実施例6）実施例5において吸水剤組成物（1）に代えて吸水剤組成物（2）～（5）および比較吸水剤組成物（1）～（3）を用いた以外は実施例5と同様にして、密度約0.13～0.17g/ccの範囲、坪量0.047～0.053g/平方センチメートルの範囲にある本発明の吸水性構造体（2）～（5）および比較吸水性構造体（1）～（3）を得た。

【0090】（実施例7）実施例5および6で得られた吸水性構造体（1）～（5）および比較吸水性構造体（1）～（3）より、それぞれ直径5cmの吸水性構造体を打ち抜き、それを試料片とした。試料片に対し牛血10ccをそれぞれ滴下したところ、本発明の吸水性構造体は何れも比較吸水性構造体よりも吸引速度において良好な結果を示すものであった。この結果からも明らかな様に、本発明の吸水剤組成物を含有する吸水性構造体は牛血に対して優れた吸引量を示すものであり、本発明の吸水性構造体はこれまでにない優れた吸引物品を提供することができるものである。（実施例8）本発明の吸水剤組成物（1）75部を粉碎パルプ25部および熱可塑性繊維（ES繊維：チッソ社製：1.5d、10mm）10部とを乾式混合した後空気抄造し加熱圧縮して密度0.18g/cc、坪量0.05g/平方センチメートルの本発明の吸水性構造体（6）を得た。

【0091】（実施例9）実施例8における本発明の吸水剤組成物（1）に代えて、生理食塩水に対する常圧での吸引量、生理食塩水に対する吸引量、牛血に対する吸引量が異なる吸水剤組成物を用い、実施例8と同様の操作を行って密度および坪量がほぼ同じ程度の本発明の吸水性構造体（7）～（8）および比較吸水性構造体（4）～（6）を作成した。

【0092】（実施例10）実施例8および9で得られた本発明の吸水性構造体（6）～（8）および比較吸水

22

性構造体（4）～（6）を用い、本発明の吸引物品（1）～（3）および比較吸引物品（1）～（3）を以下の操作により作成した。即ち、液透過性ポリプロピレン製トップシート、2枚のティッシュペーパー、12cm×40cmに裁断した吸水性構造体（重量約24g）、レッグギャザーおよびウエストギャザーを含む液不透過性ポリエチレン製パックシートおよび2つのテープファスナーからなる使い捨ておむつを両面テープにより個々のコンポーネントを締結させて手で組み立てた。おむつの総重量は約45gであった。

【0093】（実施例11）実施例10で得られた本発明の吸引物品（1）～（3）および比較吸引物品（1）～（3）を、10人の赤ちゃんに各々30個ずつ無作意に装着しモニターを行い試験した。試験後、各吸引物品を回収し、その漏れ率を比較し結果を表2に示した。この結果から明かなことは、比較的高濃度に吸水剤組成物を含有する吸水性構造体において、生理食塩水に対する吸引量が14g/g以上であっても、牛血に対する吸引量が7g/g未満のものは満足できる性能を示さないことがある。従って、本発明は吸水剤組成物を高濃度に含有する吸引物品の性能を向上せしめるのに有効な吸水剤組成物の選択手段をも提供するものである。

【0094】（実施例12）参考例1で得られた吸水性ポリマー（1）100部に対し、第一架橋剤としてグリセリン0.5部、第二架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部、水3部、イソプロピルアルコール0.75部、ポリアスパラギン酸（分子量10000）0.5部からなる水性液を添加混合した後、得られた混合物を200℃で33分間加熱処理して本発明の吸水剤組成物（6）を得た。得られた吸水剤組成物（6）の吸引倍率、加圧下の吸引倍率、生理食塩水に対する吸引量、牛血に対する吸引量、残存エポキシ架橋剤量を測定した結果を表3に示すが、吸水剤組成物（6）は諸物性に優れる上、残存エポキシ架橋剤量が2ppmと非常に少なかった。

【0095】（比較例1）実施例12において、ポリアスパラギン酸を用いない以外は同様に吸水性ポリマー（1）の表面架橋を行うことで、比較吸水剤組成物（4）を得た。得られた比較吸水剤組成物（4）の諸物性を表3に示すが、ポリアスパラギン酸を用いた吸水剤組成物（6）に比べ、加圧下での吸引量などの諸物性に劣る上、残存エポキシ架橋剤が15ppmと非常に多かった。

【0096】（実施例13）参考例3で得られた吸水性ポリマー（3）100部に対し、ポリアスパラギン酸（分子量50000）5部、ポリグルタミン酸（分子量100000）1部をそれぞれ水10部に溶解させ水溶液として添加混合した後、得られた混合物を120℃で乾燥して本発明の吸水剤組成物（7）、（8）を得た。得られた吸水剤組成物（7）、（8）の諸物性を表3に

示すが、ポリアミノ酸を用いない吸水性ポリマー(3)に比べ牛血吸引量が大幅に向ふる上、残存エボキシ架橋剤が5 ppmにまで大幅に低減されていた。なお、先に示した実施例4と同様、対比として吸水性ポリマー(3)を比較吸水剤組成物(3)として評価し、その諸物性を表3に示す。

【0097】(実施例14)参考例2において、アクリル酸ナトリウム水溶液中にさらにポリアスパラギン酸ナトリウム(分子量10000)104.5g(対モノマー10%にポリアスパラギン酸ナトリウムを添加した。以下、参考例2と同様に重合をおこない、次いで同様に含水ゲル状架橋重合体の細分化、乾燥、粉碎を行うことで、ポリアスパラギン酸ナトリウムを含む吸水剤組成物(9)を得た。得られた吸水剤組成物(9)は、ポリアスパラギン酸ナトリウムを重合に用いない吸水性ポリマー(2)に比べ、吸引倍率はほぼ同一であったが、吸湿後の流動性、防錆効果、ゲル安定性、帯電防止性能に優れ、しかも、pH滴定による水可溶分成分が吸水性ポリマー(2)に比べ約2重量%少なく良好であった。

【0098】(実施例15)実施例14において、アクリル酸ナトリウム水溶液中に溶解させるポリアスパラギン酸ナトリウムの量を23g(対モノマー1%)に変更する以外は同様に行ふことで、ポリアスパラギン酸ナトリウムを含む吸水剤組成物(10)を得た。*

*得られた吸水剤組成物(10)は、ポリアスパラギン酸ナトリウムを重合に用いない吸水性ポリマー(2)に比べ、吸引倍率はほぼ同一であったが、吸湿後の流動性、防錆効果、ゲル安定性、帯電防止性能にやや優れ、しかも、pH滴定による水可溶分成分が吸水性ポリマー(2)に比べ約2重量%少なく良好であった。

【0099】

【発明の効果】本発明の吸水剤組成物におけるポリアミノ酸(塩)の作用効果については詳らかではないが、ポリアミノ酸(塩)安全衛生面で問題がなく、しかも吸水性ポリマーに対し少量添加するだけで、尿、血液、分泌液等の体液の吸引特性、特に血液吸引特定に優れ、且つゲル安定性、吸湿後の流動性、帯電防止性能、防錆効果にも優れた新規な吸水剤組成物を提供するものである。また更に、吸水性ポリマーの表面架橋において、ポリアミノ酸(塩)は諸物性の改善効果も優れ且つ残存表面架橋剤が大幅に低減された吸水剤組成物をも提供する。

【0100】従つて、本発明の吸水剤組成物は、おむづつ、生理用ナプキン、および失禁者のための治具や創傷保護材、創傷治癒材のような体液のための吸引物品、あるいはバイオテクノロジー用途などに好ましく適用され、当業界の発展に大きく寄与するものである。

【0101】

【表1】

	生理食塩水に対する吸引量(g/g)	生理食塩水に対する吸引量(g/g)	牛血に対する吸引量(g/g)	吸引効率	防錆効果	ゲル安定性	帯電防止性能
本発明の吸水剤組成物(1)	40	15.3	8.4	良好	増加し	劣化しない	ほとんど付着しない
本発明の吸水剤組成物(2)	52	17.3	10.1	良好	増加し	劣化しない	ほとんど付着しない
本発明の吸水剤組成物(3)	50	17.0	7.2	良好	増加し	劣化しない	ほとんど付着しない
本発明の吸水剤組成物(4)	49	16.8	6.9	良好	増加し	劣化しない	ほとんど付着しない
本発明の吸水剤組成物(5)	51	17.2	6.3	良好	増加し	劣化しない	ほとんど付着しない
比較吸水剤組成物(1)	58	9.5	1.8	塊になる	増あり	劣化	かなり付着する
比較吸水剤組成物(2)	40	15.2	3.5	塊になる	増あり	やや劣化	かなり付着する
比較吸水剤組成物(3)	51	17.5	5.2	やや塊生成	増あり	やや劣化	やや付着する

【0102】

【表2】

	吸水剤組成物の物性			吸収物品の物性 (%)
	生理食塩水に対する 吸収量 (g/g)	生理食塩水に対する 吸引量 (g/g)	牛血に対する 吸引量 (g/g)	
本発明の吸収物品 (1)	4.0	15.3	8.4	6.7
本発明の吸収物品 (2)	5.2	17.3	10.1	6.7
本発明の吸収物品 (3)	5.0	17.0	7.2	10.0
比較吸収物品 (1) #1	4.0	16.2	2.3	20.0
比較吸収物品 (2) #2	4.2	14.9	2.1	13.3
比較吸収物品 (3) #3	5.8	16.8	3.3	16.7

1 : 市販の紙おむつ「ドレミ」(新王子製紙社製)より抜き出した吸水性ポリマーを使用

2 : 市販の吸水性ポリマー IM3900 (ヘキストセラニーズ社製)を使用

3 : 市販の紙おむつ「エリエール」(大王製紙社製)より抜き出した吸水性ポリマーを使用

[0103]

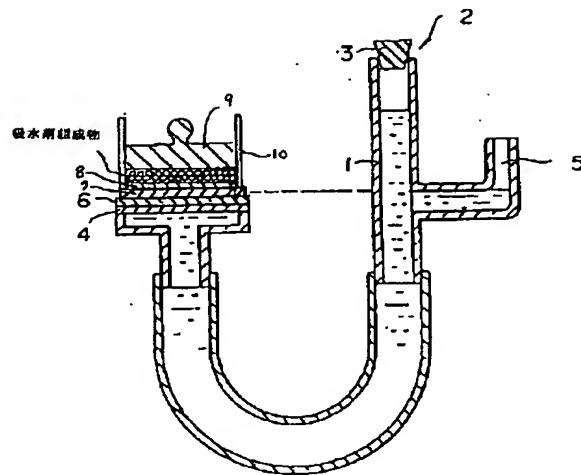
* * 【表3】

吸水剤組成物 (6)	生理食塩水 に対する 吸収量 (g/g)	生理食塩水 に対する 吸引量 (g/g)	牛血 に対する 吸引量 (g/g)	加圧下での 吸収量 (ml/g)	残存 表面活性剤 (ppm)
吸水剤組成物 (6)	5.2	17.4	10.3	3.8	2
吸水剤組成物 (7)	5.0	17.0	7.2	2.9	5
吸水剤組成物 (8)	5.1	17.3	6.3	2.8	5
比較吸水剤組成物 (3)	5.1	17.5	6.2	2.8	1.5
比較吸水剤組成物 (4)	5.2	17.2	5.3	2.8	1.5

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明において使用した加圧下の吸収倍率の装置である。
 (符号の説明)
 1 . . . ピュレット
 2 . . . ピュレットの上端部
 3 . . . 桿
 4 . . . 測定台
 5 . . . 空気取り入れ口
 6 . . . ガラスフィルター
 7 . . . 濾紙
 8 . . . 不織布
 9 . . . 荷重
 10 . . . 支持円筒

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大六 賴道
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒高分子研究所内